

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-195244

(43)公開日 平成5年(1993)8月3日

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 2 3 C 22/34

審査請求 未請求 請求項の数3(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平4-229797

(22)出願日 平成4年(1992)8月28日

(31)優先権主張番号 7 5 2 7 0 7

(32)優先日 1991年8月30日

(33)優先権主張国 米国 (U S)

(71)出願人 000229597

日本パーカライジング株式会社

東京都中央区日本橋1丁目15番1号

(72)発明者 ショーン イー. ドラン

アメリカ合衆国 ミシガン州 スターリン

グ ハイッ ユーティカ ロード 37934

(74)代理人 弁理士 浅村 皓 (外3名)

(54)【発明の名称】 クロムフリー塗布型酸性組成物による金属表面処理方法

(57)【要約】

【目的】 慣用のクロム酸塩化成被覆と少なくとも同等な保護品質を有するクロムフリー化成被覆を金属表面に形成でき、特に亜鉛メッキ鋼板にそのまま塗布乾燥できる水性酸性液状組成物による金属表面処理方法を提供する。

【構成】 該組成物は、(A)陰イオン成分の各々が、(i)少なくとも4個のフッ素原子と、(ii)チタン、ジルコニウム、ハフニウム、ケイ素、及びホウ素、からなる群から選ばれる少なくとも1個の元素と、任意成分として(iii)1個以上の酸素原子とを含む前記陰イオン成分と、(B)コバルト、マグネシウム、マンガ、亜鉛、ニッケル、スズ、ジルコニウム、鉄、アルミニウム及び銅からなる群から選ばれる元素の陽イオン成分であって、該陽イオン全数が、成分(A)の陰イオン全数の1/3以上である陽イオン成分と、(C)前記組成物のpHを約0.5乃至約5.0の範囲内に保つに十分な量の遊離酸と、任意成分として、(D)直接乾燥によって有機樹脂薄層を形成する組成物とを含む組成物である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属の表面に保護皮膜を形成させる方法において、

(I) 前記表面を水性酸性液状組成物の層で被覆する工程であって、

前記組成物が水と、

(A) 陰イオン成分の各々が、

(i) 少なくとも4個のフッ素原子と、

(ii) チタン、ジルコニウム、ハフニウム、ケイ素、及びホウ素、

からなる群から選ばれる少なくとも1個の元素と、任意成分として、

(iii) 1個以上の酸素原子と、

からなる陰イオン成分と、

(B) コバルト、マグネシウム、マンガン、亜鉛、ニッケル、スズ、ジルコニウム、鉄、アルミニウム及び銅からなる群から選ばれる陽イオン成分と、

(C) 前記組成物のpHを約0.5乃至約5.0の範囲内に保つに十分な量の遊離酸と、任意成分として、

(D) 直接乾燥によって有機薄層を形成する組成物と、を含み、成分(B)の陽イオン数が成分(A)の陰イオン数の1/3以上となる液状組成物である工程と、

(II) 水性酸性液状組成物層を、中間濯ぎを行わないで、そのまま乾燥する工程と、からなることを特徴とする金属表面処理方法。

【請求項2】 (a) 成分(A)の陰イオンがフルオロジルコニウム酸イオンであり、かつ、ジルコニウムの添加量が被覆面積1平方メートルにつき約10乃至約220ミリグラムの範囲内であるか、又は(b)成分(A)の陰イオンがフルオロチタン酸イオンであり、かつ、チタンの添加量が被覆面積1平方メートルにつき約10乃至約270ミリグラムの範囲内である請求項1記載の方法。

【請求項3】 金属の表面に保護皮膜を形成させる方法において、

(I) 前記表面を水性酸性液状組成物の層で被覆する工程であって、

前記組成物が実質的に水と、

(A) 陰イオン成分の各々が、

(i) 少なくとも4個のフッ素原子と、

(ii) チタン、ジルコニウム、ハフニウム、ケイ素、及びホウ素、

からなる群から選ばれる少なくとも1個の元素と、任意成分として、

(iii) 1個以上の酸素原子と、

からなる陰イオン成分と、

(B) コバルト、マグネシウム、マンガン、亜鉛、ニッケル、スズ、ジルコニウム、鉄、アルミニウム及び銅からなる群から選ばれる元素の陽イオン成分であって、該成分の陽イオン全数の、成分(A)の陰イオン全数に対

する比が少なくとも3:5である陽イオン成分と、

(C) 前記組成物のpHを約0.5乃至約5.0範囲内に保つに十分な量の遊離酸と、任意成分として、

(D) 直接乾燥によって有機薄層を形成する組成物と、を含む組成物であり、

前記水性酸性液状組成物が約0.001重量%を超える六価クロムを含有せず、かつ、シリカ；ケイ素1原子につき4個以上のフッ素原子を含むケイ酸塩；ヘキサシアノ鉄(III)酸塩；ヘキサシアノ鉄(II)酸塩；モリブデン又はタングステンを含有する陰イオン；硝酸塩

及びその他の酸化剤(その他の酸化剤は硝酸塩としての化学量論的酸化当量で計量する)；酸化剤ではないリン及び硫黄含有陰イオン；アルカリ金属及びアンモニウム陽イオン；ピラゾール化合物；糖；グルコン酸及びその塩類；グリセリン； α -グルコヘプタン酸及びその塩類；及びミオイノシトールのリン酸エステル及びその塩類の各々を約0.35重量%を超えて含有しないものである工程と、

(II) 水性酸性液状組成物の前記層を、中間濯ぎを行わないで、そのまま乾燥する工程と、を含むことを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、塗布しそのまま乾燥することによって化成被覆を形成するために酸性の水性組成物を用いて金属表面を処理する方法に関するものである。本発明は、鉄及び鋼、亜鉛めっき鋼板、亜鉛及び少なくとも50%の亜鉛を含有する亜鉛合金、及びアルミニウム及び少なくとも50%のアルミニウムを含有するアルミニウム合金の処理に特に好適である。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】当該分野における先行技術には極めて多種多様な材料が存在するが、環境保護の見地からは望ましくない六価クロムを含有するものが大部分であり、本発明の目的はクロムを含有しない金属表面処理方法を提供することにある。出願人が本発明に最も密接な関連を持つと考える関連技術には次のようなものがある。

【0003】1990年5月1日サンダー(Sander)等出願の米国特許第4,921,552号明細書には、フルオロジルコニウム酸、フッ化水素酸、及び水溶性重合体を含む混合物を用いる処理方法が公開されている。

【0004】公告された欧州特許出願第0273689号明細書(1988年6月6日公告)には、三価の金属化合物、シリカ及び好ましくはニッケル及び/又はフッ素イオンを組成中に含む酸性処理水溶液が教示されている。三価の金属の対応陰イオンとしてはシリコンフルオリドを使用できる。

【0005】南アフリカ特許第85/3265号明細書

(1985年12月24日認可)では、フッ化水素酸及びフルオロホウ酸、フルオロケイ酸、フルオロチタン酸及びフルオロジルコニウム酸及びそれらの塩；コバルト、ニッケル、銅、鉄、マンガン、ストロンチウム、及び亜鉛のような金属の一種以上の塩類；及び任意成分として、金属イオン封鎖剤及び／又はアクリル酸、メタアクリル酸、又はそれらのエステル重合体から選ばれる化合物を含む酸性の水性組成物を用いて、鋼及び亜鉛メッキ鋼板を含む金属表面の処理方法が公開されている。金属表面を、この組成物で処理した後、水で洗浄し、好ましくは、次いでクロム酸を含む溶液で洗浄する。

【0006】1982年7月13日オダ(Oda)等出願の米国特許第4,339,310号明細書には、チタン又はジルコニウムの可溶性化合物(フルオロチタン酸塩又はフルオロジルコニウム酸塩であってもよい)、ピラゾール化合物、ミオイノシトールのリン酸エステル又は塩、及びケイ素化合物(スズ缶の表面処理に有用な「フッ化水素ケイ素」又は「ケイフッ化アンモニウム」でよい)を組成中に含む水性の無クロム組成物が開示されている。

【0007】1981年6月16日ケリイ(Kelly)出願の米国特許第4,273,592号明細書には、ジルコニウム又はハフニウムの化合物(フルオロジルコニウム酸塩又はフルオロハフニウム酸塩でよい)、フッ化物(やはり前記のフッ化物の錯化合物でよい)、及び炭素原子が7個未満のポリヒドロキシ化合物を含む酸性の水性組成物が開示されている。該化合物は六価クロムやホウ素、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、モリブデン、及びタングステンのような元素を実質的に含まず、またヘキサシアノ鉄(III)酸塩及びヘキサシアノ鉄(II)酸塩も実質的に含まない。

【0008】1979年4月10日ケリイ(Kelly)出願の米国特許第4,148,670号明細書には、ジルコニウム又はチタンの化合物(フルオロジルコニウム酸塩又はフルオロチタン酸塩でよい)、フッ化物(やはり前記のフッ化物錯化合物でよい)、及びリン酸塩イオンを含む水性組成物でアルミニウムを処理する方法が開示されている。

【0009】1970年11月10日リース(Ries)出願の米国特許第3,593,403号明細書には、鉄、チタン、ジルコニウム、及び／又はケイ素を含むフッ化物錯塩と少なくとも一種の酸化剤からなる組成物水溶液で亜鉛メッキ及びその他の含亜鉛金属表面を処理する方法が開示されている。

【0010】1970年4月14日オカダ(Okada)出願の米国特許第3,506,499号明細書には、クロム酸とコロイダルシリカの水溶液でアルミニウム及び亜鉛の表面を処理する方法が開示されている。

【0011】1964年12月8日オコナー(O'Connor)等出願の米国特許第3,160,506号明

細書には、写真乳剤を塗布する金属表面を調製する方法として、金属板を遷移金属のフッ化物のアルカリ金属又はアルカリ土類金属塩の水溶液に浸け、それによって皮膜を形成させ、クロム酸を用いて前記皮膜をシールする方法が開示されている。

【0012】1962年11月27日ピムブレイ(Pimbley)出願の米国特許第3,066,055号明細書には、23-29個の炭素原子を有する遷移金属の陽イオンを含み、好ましくは六価のクロム、モリブデン酸塩又はタングステン酸塩の陰イオン及びハロゲン系陰イオン(これは錯フッ化物であってもよい)を含む組成物でアルミニウム表面を処理する方法が教示されている。

【0013】1958年3月4日キャロル(Carroll)出願の米国特許第2,825,697号明細書には、少なくとも0.4グラム/リットル(以下「g/L」と記述する)のCrO₃(又は化学量論的に当量の実種六価クロム)と共に、フッ化物(フルオロジルコニウム酸、フルオロケイ酸、フルオロホウ酸、フルオロチタン酸、又はフルオロスズ酸又はそれらの塩であってもよい)からなる水性組成物でアルミニウム及びアルミニウム合金を処理する方法が教示されている。

【0014】1942年3月17日トンプソン(Tomson)出願の米国特許第2,276,353号明細書には、フルオロケイ酸又はその塩と酸化剤とを組み合わせ、金属を処理する方法が教示されている。

【0015】1929年4月30日ペーズ(Pacz)出願の米国特許第1,710,743号明細書には、フッ化物錯イオンを含み、更に任意成分として銀、ニッケル、コバルト、亜鉛、カドミウム、アンチモン、スズ、鉛、鉄、及びマンガンの陽イオンを含む水溶液で、アルミニウムを処理する方法が教示されている。これらの重金属陽イオンを含有する化合物の量は、フッ化物錯塩の量よりも実質上少ないことが必要条件であって、フッ化物錯塩の量の約1/10の量であれば特に望ましいと説明されている。

【0016】1927年8月9日ペーズ(Pacz)出願の米国特許第1,638,273号明細書には、ニッケル又はコバルトの塩、可溶性のフルオロケイ酸塩、及び硝酸、リン酸又は硫酸のアルカリ塩の組合せからなる水性組成物で、アルミニウム表面を処理する方法が教示されている。

【0017】本明細書においては、特許請求の範囲及び具体例、又は別途に明示する場合を除き、材料或は反応及び／又は使用に関する条件を示す数量は本発明の最大範囲を表す意味の修飾語「約」を付してあるものと理解されたい。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明は、金属の表面に保護皮膜を形成させる方法を提供するものであり、主成分としては、液体組成物、又は好ましくは本質的に水を

含む組成物であって、

(A) (i) 少なくとも4個のフッ素原子と(ii) チタン、ジルコニウム、ハフニウム、ケイ素、及びホウ素からなる群から選ばれる少なくとも1個の元素と、任意成分として、(iii) 1個の酸素原子以上からなる陰イオン成分；好ましくは前記陰イオンはフルオロチタン酸（即ち、 TiF_6^{-2} ）又はフルオロジルコニウム（即ち、 ZrF_6^{-2} ）、

(B) コバルト、マグネシウム、マンガン、亜鉛、ニッケル、スズ、ジルコニウム、鉄、アルミニウム及び銅からなる群から選ばれる元素、好ましくはコバルト、ニッケル、又はマグネシウム、最も好ましくはコバルトの陽イオン成分；好ましくは、成分(A)の陰イオンの全数に対するこの成分の陽イオンの全数の比を、好ましい順に、1:3、2:5、3:5、7:10、又は4:5とする。

(C) 混合液のpHを0.5乃至5.0範囲内に、好ましくは1.7乃至4.0範囲内に、更に好ましくは2.0乃至4.0範囲内に、又はなお一層好ましくは2.5乃至3.5範囲内にするに十分な量の遊離酸、及び任意成分として、

(D) 直ちに乾燥することによって有機薄層を形成する組成物からなる液体組成物の層を金属表面上でそのまま乾燥させることによって、活性金属表面、特に鉄及び鋼、アルミニウム及び少なくとも50%のアルミニウムを含むアルミニウム合金、亜鉛及び少なくとも50%の亜鉛を含む亜鉛合金、及び最も好ましくは亜鉛めっきの鉄及び鋼に優れた耐食性、特に保護皮膜を含む有機接合剤による慣用の皮膜処理後の耐食性を付与できるものである。

【0019】そのまま乾燥させることによって有機薄層を形成する組成物には、(i) 乾燥によって自然に連続した薄層を形成できるだけの十分に高い分子量と十分に低いガラス転移温度を有する、可溶性重合体の水溶液及び／又は水に不溶な重合体の分散系、(ii) 乾燥状態では重合するが、溶液中での貯蔵状態では重合しない、単量体及び／又は付加重合可能な化合物のオリゴマー、及び／又は(iii) 乾燥状態では脱離重合を生ずるが、溶液中での貯蔵状態では実質的になんの重合も生じない、2種又はそれ以上のタイプの分子の組合せ、がある。例えば、アミノプラスト樹脂は、後者のタイプの薄層形成組成物の好ましい例である。

【0020】この説明は列挙した成分間の化学反応を議論するものではなく、このような混合物を調製するために原料として一般に使用する形態で本発明の成分を表すものであると理解されたい。

【0021】上述のように限定した本発明の組成物は、先行技術における類似目的の組成物に使用される多くの成分を含まないほうが好ましい。特に、次に列挙する各成分については、なるべく最小限にするほか、本発明の

工程においてこれらの組成物が金属と直接接触する場合には、下記の各々の成分の含有量を1.0、0.35、0.10、0.08、0.04、0.02、0.01又は0.001重量%未満にすると記述順により好ましい。ここで対象とする成分は、六価クロム；シリカ；ケイ素1原子につき4個以上のフッ素原子を含むケイ酸塩；ヘキサシアノ鉄(III)酸塩；ヘキサシアノ鉄(II)酸塩；モリブデン又はタングステンを含む陰イオン；硝酸塩及びその他の酸化剤（その他の酸化剤は硝酸塩としての化学量論的酸化当量で計量する）；酸化剤ではないリン及び硫黄含有陰イオン；アルカリ金属及びアンモニウム陽イオン；ピラゾール化合物；糖；グルコン酸及びその塩類；グリセリン； α -グルコヘプタン酸及びその塩類；及びミオイノシトールのリン酸エステル及びその塩類である。

【0022】更に、本発明の方法において金属表面上に上述のような組成物の層をそのまま乾燥させる以外の工程で作成する場合には、六価クロムを1.0、0.35、0.10、0.08、0.04、0.02、0.01、0.003、0.001又は0.0002重量%未満にした組成物を金属表面に接触させる方が前記の記述の順により好ましい。

【0023】本発明の一実施例では、上述の酸性水性組成物の金属表面への塗布及び乾燥を短時間内で行うのが好ましい。工程を早くするために加熱を用いる場合は、液状組成物を処理対象金属に塗布しかつ直接乾燥する間の時間が、25、15、9、7、4、3、1.8、1.0、又は0.7秒未満にすれば、記述の順により好ましくなる。本発明におけるこの2つの基本ステップを促進するために多くの場合好ましいのは、初期清浄の後で本発明の酸性水性組成物を塗布する直前に金属表面を温水で濯いで温くなった金属表面に塗布したり、塗布した塗膜の急速乾燥を行うために赤外線及びマイクロ波放射加熱を使用したり、或は両方を併用したりすることである。このような操作においては、金属表面の最高温度を30~200℃、好ましくは40乃至90℃の範囲の金属温度を通常使用する。

【0024】同程度に有効な手段であって、経済的な許容経費内で十分に時間がある場合に好適な別の実施例では、液状組成物を金属基板に塗布して40℃以下の温度で自然乾燥させる。ただし、この場合のほうが急速乾燥よりも特に有利なわけではない。

【0025】本発明による処理の効果は、使用される酸性水性組成物の濃度よりも、処理表面の各単位面積上にそのまま乾燥される活性成分の総量及び活性成分相互間の性質及び比に強く依存する。従って、処理対象の表面が連続した平坦なシート材又はコイルであってロールコッタ等の精密制御塗布技術を使用できる場合は、次に示すように単位面積については比較的少量の濃縮した組成物を使用して、効果的な直接塗布を行える。一方、塗布

10

20

30

40

50

基材に応じて、同量の活性成分を含有するもっと希釈した酸性水性組成物をもっと厚く塗布することにより同程度の効果を得ることもできる。

【0026】本発明の方法で塗布する組成物の量は、好ましくは上述の組成物の(A)部分のフッ化物錯陰イオン中の金属添加量が、処理表面1平方メートルにつき5乃至500ミリグラム(以下 mg/m^2 と記す)の範囲内になるように選ばれる。フッ化錯塩中の金属がチタンなら、添加量を好ましくは10乃至270 mg/m^2 、より好ましくは18乃至125 mg/m^2 にする。フッ化物錯塩中の金属がジルコニウムなら、添加量を好ましくは10乃至220 mg/m^2 、より好ましくは17乃至120 mg/m^2 にする。

【0027】本発明において使用する濃縮した酸性水性組成物では、直接に実施組成物として使用する場合でも或はまたもっと希釈した実施組成物を作るための活性成分供給源として使用する場合でも、上述の成分(A)の濃度を組成物総量1キログラムにつき好ましくは0.15乃至1.0グラム分子(以下 M/kg と記す)、より好ましくは0.30乃至0.75 M/kg にする。成分(D)があれば、濃縮した組成物における成分(D)の濃縮を好ましくは0.5乃至5重量%、又はより好ましくは1.2乃至2.4重量%にする。上述の濃縮した組成物としては、実施組成物、即ち、本発明の方法における金属への直接塗布に適当な組成物が、好ましくは少なくとも5重量%、より好ましくは少なくとも10重量%の濃度の活性成分を有する。

【0028】本発明の実施組成物は、当業界の技術者に周知の任意の方法で金属の工作物に塗布して乾燥できる。例えば、液状組成物容器中への金属の浸漬、金属表面への組成物の吹付け、下側ローラを液状組成物容器に浸漬して上下一対のローラの間を通過させて表面に塗布する方法、又はそれらの方法の折衷型による方法等によって薄層で金属を被覆できる。そのままでは金属表面に滞留するような過剰な量の液状組成物を、重力作用を用いる排液手段、搾り切り、ローラの間を通過させる手段等のような慣用の方法を用いて乾燥前に除去することも可能である。乾燥もまた、熱風乾燥炉、赤外線照射、高周波加熱等のような任意の慣用の方法で行える。

【0029】シート材及びコイル材のような平坦な及び特に連続した平坦な工作物に対しては、慣用の任意の装置のローラ器具を用いて塗布した後で別途のステップによって乾燥するのが一般に好ましい。液状組成物塗布時の温度は組成物の液体範囲内なら任意であるが、通常はローラ塗布装置を使用する際の便宜性及び経済性の観点からは標準室温、即ち、20-30℃が好ましい。コイルの連続処理を行う多くの場合において迅速な操作が有利であり、このような場合には赤外線照射加熱によって先述の金属温度にて乾燥するのが一般に好ましい。

【0030】別の方法として、特に基板の形状がロール

塗膜に適當でない場合には、基板の表面に組成物を吹き付けてそのまま自然乾燥させ、所望の厚さ(一般に1平方メートル当りの添加量のグラム数以下「 g/m^2 」と記す)で測定する)の塗膜になるまでこのようなサイクルを繰り返して被覆を得ることができる。このタイプの操作では、実施組成物塗布時の金属基板の温度を好ましくは20-300℃、より好ましくは30-100℃、なお一層好ましくは30-90℃にする。

【0031】本発明の方法によって形成する保護皮膜量は、上述の規定による成分(A)の陰イオン中の金属原子の添加量又は質量を測定することによって便宜的に監視及び制御する。これらの金属原子の量は、当業界の技術者に周知の任意の分析技術によって測定してもよい。最も信頼できる測定方法は既知の面積に塗布された塗膜を溶解させ、その溶液中の対象金属含有量を決定する方法である。

【0032】好ましくは、本発明で処理する金属表面をまず清浄して総ての不純物、特に有機不純物及び異物金属微粒子及び/又は介在物を除去する。このような清浄は、当業界で公知であり処理する金属基板の特定な種類に適した方法によって行つてよい。例えば、亜鉛メッキ鋼板なら、基板を慣用の高温アルカリ性洗浄剤で清浄した後、温水で濯ぎ、スクイザーで拭い、乾燥するのが最も好ましい。アルミニウムなら、処理する基板の表面を慣用の高温アルカリ性洗浄剤に浸した後、温水で濯ぎ、更に随時、中和用の酸性濯ぎ液に浸した後、上述のように酸性水性組成物と接触させるのが最も好ましい。

【0033】本発明は、本発明による処理によって生成した表面の上に更に慣用の有機保護塗膜を塗布して保護被覆を行う表面処理に特に好適である。本発明の実施については限定のない次の実施例を検討すれば更によく理解できるであろう。また本発明の効果については、比較例を参照すれば更に理解できるであろう。

【0034】

【実施例】

試験方法及びその他の一般的条件

熔融亜鉛メッキ鋼板の試料を、7 g/L のパーコクリーナ338(商品名、PARCO CLEANER 338)(米国ミシガン州マジソンハイツ所在のヘンケル社のパーカー+アムケム部(Parker+Amchem Division of Henkel Corp.)から商業的に入手可能)を含有する水性清浄剤で10秒間54℃でスプレー脱脂した。清浄後、該鋼板を温水で濯ぎ、スクイザーで拭って乾燥した後、下記のそれぞれの例及び比較例で説明する酸性水性組成物をロール塗布した。こうして塗布した液体を、最高金属温度約49℃の赤外加熱炉で乾燥した。

【0035】工程中のこの時点で試料について、塗膜を塩酸中に溶解させて塗膜の単位面積当りの重量を決定し、溶液中のジルコニウム又はチタン含有量をプラズマ

分光分析法によって特定元素の量を測定した。

【0036】米国材料試験協会（以下「ASTM」と記す）試験法D4145-83に基づくT折り曲げ試験；ASTM試験法D2794-84E1に基づく衝撃試験；ASTM試験法B-117-90基準に基づく塩水噴霧試験；ASTM試験法D2247-8基準に基づく耐湿試験をそれぞれ実施した。

【0037】実施例1

この例に使用した酸性水性組成物は次の成分を含有していた。CoCO₃、85重量部、20重量%のH₂ZrF₆及び2.1重量%のHFを含有する水溶液550.5重量部、及び脱イオン水367.0重量部。総ての成分を攪拌し、CO₂ガスを放出するまで混合した。

【0038】実施例2

この例に使用した酸性水性組成物は次の成分を含有していた。MgCO₃、45.2重量部、60重量%のH₂TiF₆水溶液132.6重量部、脱イオン水751.5重量部、及び溶剤としてエタノールの代わりにプロパゾールP（PROPASOL P、商品名、ユニオンカーバイド社（Union Carbide Corporation）から商業的に入手可能なプロポキシ化プロパン）を使用し、硝酸を添加しなかったことを除けば、米国特許第4,517,028号明細書の例1の指示に従って調製した水溶性重合体（ポリ（4-ビニルフェノール）のN-メチルエタノールアミン及びフォルムアルデヒド マンニヒ添加物）の28.4重量%の固体を含有する水溶液70.7重量部。最初の3成分を実施例1と同様にして混合し、反応が終わった後、攪拌しながら最後の成分を添加した。

【0039】実施例3

この例に使用した酸性水性組成物は次の成分を含有していた。CoCO₃、56.0重量部、60重量%のH₂TiF₆水溶液149.9重量部、脱イオン水719.1重量部、及び実施例2と同じ水溶性重合体の固体28.4重量%を含有する水溶液75.0重量部。最初の3成分を実施例1と同様にして混合し、反応が終わった後、攪拌しながら最後の成分を添加した。

【0040】実施例4

この例に使用した酸性水性組成物は次の成分を含有していた。CoCO₃、56.0重量部、60重量%のH₂TiF₆水溶液149.9重量部、脱イオン水734.6重量部、及びアエロテックス900（AEROTEX 900、商品名、エチレン変質尿素樹脂、アメリカンシアナミド社（American Cyanamid Co.）から商業的に入手可能）反応剤59.5重量部。最初の3成分を実施例1と同様にして混合し、反応が終わった後、攪拌しながら最後の成分を添加し *

*た。

【0041】比較例1

この例に使用した酸性水性組成物は次の成分を含有していた。60重量%のH₂TiF₆水溶液38.6重量部、脱イオン水941.6重量部、及び実施例2及び3と同じ水溶性重合体19.8重量部。総ての成分を攪拌しながら混合した。

【0042】比較例2

この例に使用した酸性水性組成物は次の成分を含有していた。45重量%のH₂ZrF₆水溶液207.1重量部、脱イオン水651.8重量部、及び実施例2及び3と同じ水溶性重合体141.1重量部。総ての成分を攪拌しながら混合した。

【0043】比較例3

この例に使用した酸性水性組成物は次の成分を含有していた。45重量%のH₂ZrF₆水溶液207.2重量部、脱イオン水770.8重量部、及び実施例2及び3と同じ水溶性重合体22.0重量部。総ての成分を攪拌しながら混合した。

【0044】比較例4

この例に使用した酸性水性組成物は次の成分を含有していた。45重量%のH₂ZrF₆水溶液207.2重量部、脱イオン水324.8重量部、及び米国特許第4,963,596号明細書の例1の指示に従って調製した水溶性重合体の固体10重量%を含有する水溶液468.0重量部。総ての成分を攪拌しながら混合した。

【0045】比較例5

この例に使用した酸性水性組成物は次の成分を含有していた。60重量%のH₂TiF₆水溶液201.0重量部、脱イオン水620.1重量部、28重量%のアンモニア水73.7重量部、及び実施例2及び3に用いたものと同じ水溶性重合体105.2重量部。列挙した最初の3成分を攪拌しながら混合した後、最後の成分を攪拌しながら添加した。

【0046】比較標準（比較例として公知クロム含有タイプ）

ここで使用した組成物は、米国ミシガン州マジソンハイツ所在のヘンケル社バーカー+アムケム部から商業的に入手可能なクロム含有の直接塗布乾燥する（dry-in-place）処理剤であるボンデライト1415A（BONDERITE 1415A、商品名、）から調製した。他の比較試料と同じ条件の下で、該材料を製造会社の指示に従って調製及び塗布した。

【0047】これらの実施例及び比較例で得られた塗布量を表1に示す。

【表1】

表 1

実施例1-4及び比較例1-5の塗布重量（質量）

11

12

ミリグラム/平方メートル

	Zr	Ti
実施例 1	26	
実施例 2		21
実施例 3		21
実施例 4		110
比較例 1		21
比較例 2	26	
比較例 3	34	
比較例 4	22	
比較例 5		30

【0048】次に、上述のように調製した試料シートに、製造元の指示に従って、次の表に示す慣用の下塗り及び上塗り保護用組成物を塗布し、その後で、塗膜を保護効果を定めるために先に規定した慣用の試験を行っ *

*た。表2～4にその結果を示す。
【0049】
【表2】

表 2
グレイセラム-A-シル (GREY CERAM-A-SIL、商品名) 塗料¹
の 試験結果

処 理	T曲げ	衝 撃	塩水噴霧 1008時間	耐湿 1008時間
	3T	室温 0.9217kg・m		
B-1415A	=	=	=	=
実施例 1	=	=	+	=

表2の注

30※を上塗り。

¹ アクゾコーティングのハイドラシーWY9R 13063 (Akzo Coatings HYDRASE A WY9R 13063、商品名) の下塗りの上に、
アクゾコーティングのSA3Z 15025 (商品名) ※

+ 性能が比較標準よりも優れていることを示す。
= 性能が比較標準と同等であることを示す。
【0050】
【表3】

表 3
ブラウンフッ素重合体¹ の試験結果

処 理	T曲げ	衝 撃	塩水噴霧 1008時間	耐湿 1008時間
	1T	室温 0.9217kg・m	低温 ² 0.9217kg・m	
B-1415A	=	=	=	=
実施例 1	=	=	=	=
実施例 2	=	=	=	=
実施例 3	=	=	=	=
実施例 4	=	=	=	=

表3の注

r KOROLITH、商品名) の下塗りの上に、バル

¹ バルスパーコロリス803X403 (Valspar 50 スパーフルロボン454K309 (Vaispar F

LUROPON、商品名)の上塗り。

* 比較標準に比較して劣った性能を示す。

² 低温=-23℃

[0051]

= 性能が比較標準と同等であることを示す。

* [表4]

表 4

ブルービニルプラスチック¹の試験結果

処 理	T曲げ	衝撃	塩水噴霧 1008時間	耐湿 1008時間
	1T	室温 0.9217kg・m	低温 ² 0.9217kg・m	
比較標準	=	=	=	=
実施例1	=	=	=	=
実施例2	=	=	=	=
実施例3	=	=	=	=
実施例4	=	=	=	=
比較例1	=	=	-	=
比較例2	=	=	--	=
比較例3	=	=	--	=
比較例4	=	=	-	=
比較例5	=	=	--	=

表4の注

¹ シャーウィンウィリアムズのスーパークラッド P 66 YC1 (Sherwin Williams S 30 UPER CLAD P66 YC1、商品名)の下塗りの上に、シャーウィンウィリアムズのG77 L C 78スーパークラッド1130 (Sherwin Wi

lliams G77 L C78 SUPER CL AD1130、商品名)の上塗り。

² 低温=-23℃

= 性能が比較標準と同等であることを示す。

- 比較標準に比較して劣った性能を示す。

--比較標準に比較して著しく劣った性能を示す。